

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開平 10 - 199545
(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 7 月 31 日
(54) 【発明の名称】 シート電池及びその製造方法
(51) 【国際特許分類第 6 版】
H01M 6/18
10/40
【FI】
H01M 6/18 E
10/40 B
【審査請求】 未請求
【請求項の数】 2
【出願形態】 OL
【全頁数】 5
(21) 【出願番号】 特願平 9 - 578
(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 1 月 7 日
(71) 【出願人】
【識別番号】 000000033
【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(72) 【発明者】
【氏名】 星 信人
【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 199545
(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) July 31 day
(54) [Title of Invention] SHEET BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD
(51) [International Patent Classification 6th Edition]
H01M 6/18
10/40
[FI]
H01M 6/18 E
10/40 B
[Request for Examination] Examination not requested
[Number of Claims] 2
[Form of Application] OL
[Number of Pages in Document] 5
(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 578
(22) [Application Date] 1997 (1997) January 7 day
(71) [Applicant]
[Applicant Code] 000000033
[Name] ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-053-5364)
[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 1-Chome 2-6
(72) [Inventor]
[Name] Star Nobuhito
[Address] Inside of Shizuoka Prefecture Fuji City Samejima 2-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(72) 【発明者】

【氏名】 笹山 昌聡

【住所又は居所】 静岡県富士市岐島2番地の1 旭化成
(57) 【要約】

【課題】 短絡しにくい構造を有するシート電池及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池において、固体電解質層の面積が電極層の面積よりも大きく、かつ該固体電解質が電極面のすべての周囲から0.1～1.5mmはみ出すように配置されたシート電池である。また、固体電解質層あるいはその前駆体層と電極層の面積をそろえてそれらの積層体を作成した後、固体電解質層あるいはその前駆体層の面積を広げる処理を行う上記シート電池の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池において、高分子固体電解質層の面積が電極層の面積よりも大きく、かつ該高分子固体電解質層が電極面のすべての周囲から0.1～1.5mmはみ出すように配置されてなるシート電池。

【請求項2】 高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池において、高分子固体電解質層あるいはその前駆体層と電極層の面積をそろえてそれらの積層体を作成した後、該高分子固体電解質層あるいはその前駆体層の面積を広げる処理を行う工程を含む請求項1記載のシート電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、携帯電話やパソコン等の小型化、軽量化のために高エネルギー密度の電池が要求され、こ

(72) [Inventor]

[Name] Sasayama Masaaki

(57) [Abstract]

[Problem] Offer sheet battery and its manufacturing method which possess structure which shunting it is difficult to do.

[Means of Solution] Through polymeric solid electrolyte, in sheet battery which electrode connects, in order the surface area of solid electrolyte layer to be large in comparison with surface area of the electrode layer, at same time said solid electrolyte 0.1 to 1.5 mm to protrude from all periphery of electrode surface it is a sheet battery which is arranged. In addition, solid electrolyte layer or arranging precursor layer and surface area of the electrode layer, after drawing up those laminate, solid electrolyte layer or it is a manufacturing method of the above-mentioned sheet battery which does treatment which expands surface area of precursor layer.

[Claim(s)]

[Claim 1] Through polymeric solid electrolyte, in sheet battery which electrode connects, in order the surface area of polymeric solid electrolyte layer to be large in comparison with surface area of the electrode layer, at same time said polymeric solid electrolyte layer 0.1 to 1.5 mm to protrude from all periphery of electrode surface being arranged, sheet battery which becomes.

[Claim 2] Through polymeric solid electrolyte, polymeric solid electrolyte layer or arranging precursor layer and surface area of the electrode layer in sheet battery which electrode connects, after drawing up those laminate, said polymeric solid electrolyte layer or manufacturing method of sheet battery which is stated in the Claim 1 which includes step which does treatment which expands surface area of precursor layer.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention through polymeric solid electrolyte, regards sheet battery and its manufacturing method which the electrode connects.

[0002]

[Prior Art] Recently, battery of high energy density is required because of portable telephone and the personal computer or

れに対応する電池としてリチウムイオン電池が開発され、工業化されている。この電池の正極および負極の電極間のイオン移動媒体として、貫通孔を持つ多孔質高分子セパレーターに非水溶媒系電解質溶液を含浸した形態が用いられており、セパレーターに含浸させた電解質溶液の漏出を防ぐため、電池構造体全体を重厚な金属容器でパッケージされたものが製品化されている。

【0003】一方、固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層体形成、パッケージの簡略化、軽量化が期待されている。特にイオン伝導性高分子を用いた高分子固体電解質は、加工柔軟性を有するため電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができるなど好ましい性質を有すると期待されている。

【0004】ここで固体電解質の特性を生かしたシート状の固体電解質電池を作成する場合、両電極および電解質の面積やその対向する面を正確に合わせる方法として、それぞれの積層体の周囲を切断する方法が考えられる。しかし、一般に固体電解質は極めて薄いものであり、またその中でもイオン伝導度を高めるために最近考えられているゲル電解質は強度も弱いため、切断時に加わる力や、やはり切断時に生成する集電体の「バリ」により両極が短絡するおそれが多分にあった。特にシート状電池を積層体として構成する場合には重要な問題であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は短絡しにくい構造を有するシート電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池の構造について鋭意検討を重ね、本発明に至った。本発明は以下の通りである。

(1) 高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池において、高分子固体電解質層の面積が電極層の面積よりも大きく、かつ該高分子固体電解質層が電極面のすべての周囲から0.1～1.5mmはみ出すように

other miniaturization and weight reduction, lithium ion battery is developed as battery which corresponds to this, industrialization is done. As ion-mobile medium between electrode of positive electrode and negative electrode of this battery, shape which impregnates nonaqueous solvent electrolyte solution in porous polymer separator which has penetrating hole is used, in order to prevent leakage of electrolyte solution which is impregnated in separator, those which package are done make product have been done battery structure entirely with heavy metal container.

[0003] On one hand, as for solid battery which forms solid electrolyte as ion-mobile medium, because there is not a liquid leak, as reliability of battery, safety improves, simplification and weight reduction of making thin film and lamination and the package are expected. Especially it possesses desirable property where in order to possess the processing flexibility, interface retention which follows to volume change due to ion intercalation and release of laminated structure formation and electrode of battery can do the polymeric solid electrolyte which uses ionically conductive polymer, it is expected that such as.

[0004] When solid electrolyte battery of sheet which utilizes characteristic of solid electrolyte here is drawn up, you can think method which cuts off periphery of the respective laminate surface area of both electrodes and electrolyte and that as the method which adjusts surface which opposes accurately. But, solid electrolyte quite was thin ones generally, as for gel electrolyte which is recently thought in order in addition even among those to raise the ionic conductivity because also strength is weak, both electrodes fear shunting of doing was much power and which join when cutting off with the "flash" of current collector which is formed after all when cutting off. Especially when sheet battery it forms as laminate, it was an important problem.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention designates that sheet battery and its manufacturing method which possess the structure which shunting it is difficult to do are offered as objective.

[0006]

[Means to Solve the Problems] These inventors through polymeric solid electrolyte, repeated diligent investigation concerning structure of sheet battery which electrode connects, reached to this invention. this invention is as follows.

(1) Through polymeric solid electrolyte, in sheet battery which electrode connects, in order the surface area of polymeric solid electrolyte layer to be large in comparison with surface area of the electrode layer, at same time said polymeric solid

配置されてなるシート電池。

(2) 高分子固体電解質を介して電極が接合したシート電池において、高分子固体電解質層あるいはその前駆体層と電極層の面積をそろえてそれらの積層体を作成した後、該高分子固体電解質層あるいはその前駆体層の面積を広げる処理を行う工程を含む上記1のシート電池の製造方法。

【0007】まず本発明のシート電池の構造について説明する。本発明のシート電池は高分子固体電解質を介してそれぞれの電極が接合した構造を有している。このとき固体電解質層の面積が電極層の面積よりも大きく、かつ該固体電解質が電極面のすべての周囲からはみ出すように配置されていることが本発明シート電池の要件である。ここで固体電解質層が電極層の面の周囲からはみ出している長さは0.1mm以上、1.5mm以下であればよく、好ましくは0.2mm以上、1mm以下であればよい。0.1mm未満では短絡を防ぐ効果が充分でなく、1.5mmを超える長さではその部分はもはや短絡を防ぐ効果はなく、むしろパッケージ内のデッドボリュームが大きくなるので電池としての体積当たりの容量が低くなり好ましくない。また、はみ出している長さは必ずしも一様である必要はない。このように固体電解質層が電極面のすべての周囲からわずかにみ出していることにより、固体電解質層の面積が電極層の面積よりもわずかに大きいことになる。一般にシート電池の周辺部は電極や集電体の切断時の凹凸や、パッケージによる押しつける力により短絡の危険性の高いものであったが、このはみ出した固体電解質層がシート電池の周辺で両電極や集電体の短絡を防ぐ役割を担うことになる。

【0008】本発明において用いられる、面積を広げる処理を行う工程を行う前の高分子固体電解質層あるいはその前駆体層の厚さは、一般的には5～500μm程度のものが用いられるが、10～300μm程度のものがさらに好ましく、20～200μmのものが特に好ましい。5μm未満では面積を広げる処理を行うことが困難になるうえに、強度が不足するおそれがあり、電極間で短絡しやすくなることから好ましくない。また、500μmを超える膜厚では膜全体の実効電気抵抗が高くなりすぎるうえ、電池としての体積当たりの容量も低くなることから好ましくない。

electrolyte layer 0.1 to 1.5 mm to protrude from all periphery of electrode surface being arranged, sheet battery which becomes.

(2) Through polymeric solid electrolyte, polymeric solid electrolyte layer or arranging precursor layer and surface area of the electrode layer in sheet battery which electrode connects, after drawing up those laminate, said polymeric solid electrolyte layer or manufacturing method of sheet battery of the above-mentioned 1 which includes step which does the treatment which expands surface area of precursor layer.

[0007] First you explain concerning structure of sheet battery of this invention. sheet battery of this invention through polymeric solid electrolyte, has had structure which the respective electrode connects. In order this time surface area of solid electrolyte layer it is large in comparison with surface area of electrode layer, at same time for said solid electrolyte to protrude from all periphery of electrode surface, fact that it is arranged is the requisite of this invention sheet battery. If length where solid electrolyte layer has protruded from periphery of the aspect of electrode layer here should have been 0.1 mm or greater and 1.5 mm or less, if it should have been a preferably 0.2 mm or greater and a 1 mm or less. Under 0.1 mm effect which prevents short circuit not to be a satisfactory, with length which exceeds 1.5 mm as for portion there not to be an effect which already prevents short circuit, because rather dead volume inside package becomes large, capacity of the per volume as battery becomes low and is not desirable. In addition, as for length which has protruded it is not necessary to be even always. This way due to fact that solid electrolyte layer has protruded from all periphery of electrode surface barely, surface area of solid electrolyte layer it means barely large especially in comparison with surface area of electrode layer. It was something where risk of short circuit is high with power where periphery of sheet battery depends on relief and package when cutting off electrode and current collector generally and pushes, but this protrusion it is it means to bear role where solid electrolyte layer prevents the short circuit of both electrodes and current collector with periphery of sheet battery.

[0008] Regarding to this invention, before doing step which does the treatment which is used, expands surface area as for polymeric solid electrolyte layer or the thickness of precursor layer, it can use those of 5 to 500 μm extent generally, but those of 10 to 300 μm extent furthermore are desirable, those of 20 to 200 μm especially are desirable. Under 5 μm in addition to fact that it becomes difficult, the treatment which expands surface area there is a possibility the intensity becoming insufficient, between electrode shunting to do it is not desirable from fact that it becomes easy. In addition, with film thickness which exceeds 500 μm in addition to the fact that

【0009】本発明のシート電池に用いられる高分子固体電解質は特に限定されないが、例えばポリアルキレングリコール類、ポリ(メタ)アクリレート類、ポリアクリロニトリル系重合体、ポリフッ化ビニリデン系重合体、ポリホスファゼン、ポリシロキサン等に電解質化合物が含まれたものを用いることができる。これらの重合体は架橋していても良い。これらのうち、特にリチウムイオン電池として用いる場合はイオン伝導度が高いことからポリフッ化ビニリデン系重合体やポリアクリロニトリル系重合体が好ましく、中でもポリフッ化ビニリデン系重合体は電気化学的にも安定なため特に好ましい。高分子固体電解質中においては、電解質化合物はポリマー中に固溶した状態であっても、多孔質ポリマーの空隙に充填された状態であってもよい。また、固体電解質中には可塑剤や電解質化合物の溶媒を含んでいても良く、それらが液体状で多孔質ポリマーの空隙に含まれるものであっても外に漏れ出さないように保持されていれば差し支えない。電解質化合物としては、有機酸、有機塩、無機酸、無機塩のいずれも使用可能である。

【0010】本発明のシート電池の電極には集電体を設けることもできる。次に、本発明のシート電池の製造方法について説明する。上記本発明の電池のように、固体電解質が電極面のすべての周囲からわずかにみ出すように配置されたシート電池を製造する方法として、初めから電極よりも面積のわずかに大きな固体電解質を用いて、電極のすべての周囲からわずかにみ出すように、電極上に積層してもかまわない。実際、従来用いられている液系電池の場合でも電極間に設置されるセパレーターは電極面積よりも大きいのが一般的である。しかしながら、セパレーターを介して両電極の位置を正確に合わせることは一般には困難なものである。特に強度の低い固体電解質を用いた場合には一層困難である。従って、固体電解質層あるいはその前駆体層と電極層の面積をそろった積層体を作成し、その後に固体電解質層あるいはその前駆体層の面積を広げるような処理を行うことができる。ここで、固体電解質層あるいはその前駆体層と電極層の面積をそろえる方法としては、全く同じ面積のものを積層してもよいが、積層体を作製した後に積層体の周囲を切断してもよい。

effective electrical resistance of entire membrane becomes too high, becomes low it is not desirable from fact that also capacity of per volume as the battery.

[0009] Polymeric solid electrolyte which is used for sheet battery of this invention especially is not limited. Those where electrolyte compound is included for example polyalkylene glycols, poly(meth)acrylate, in polyacrylonitrile type polymer, the polyvinylidene fluoride-based polymer, poly phosphazene and polysiloxane etc can be used. These polymer are good having done crosslinking. When it uses, among these, as especially lithium ion battery polyvinylidene fluoride-based polymer and the polyacrylonitrile type polymer are desirable from fact that ionic conductivity is high, polyvinylidene fluoride-based polymer the electrochemically stability for sake of especially is desirable even among them. In in polymeric solid electrolyte, electrolyte compound also being a state which solid solution is done in polymer it may be a state which is filled in gap of the porous polymer. In addition, it is good including solvent of plasticizer and electrolyte compound in solid electrolyte, those where those are included in gap of porous polymer with liquid being, in order not to start leaking outside, if it is kept, it does not become inconvenient. As electrolyte compound, in each case of organic acid, organic salt, inorganic acid and the inorganic salt it is a usable.

[0010] Is possible also fact that current collector is provided to electrode of the sheet battery of this invention. Next, you explain concerning manufacturing method of sheet battery of this invention. In order like battery of above-mentioned this invention, for solid electrolyte to protrude from all periphery of electrode surface barely, as method which produces sheet battery which is arranged, from beginning in comparison with electrode in order surface area barely to protrude from all periphery of the electrode barely making use of big solid electrolyte, laminating on electrode, you are not concerned. As for separator which even with in case of liquid battery which really, is used until recently is installed between electrode it is general to be large in comparison with electrode surface area. But, through separator, fact that position of both electrodes is adjusted accurately is difficult ones generally. Especially when solid electrolyte where strength is low is used, it is more difficult. Therefore, if solid electrolyte layer or it draws up precursor layer and laminate where the surface area of electrode layer is even and after that solid electrolyte layer or, it is possible to do kind of treatment which expands surface area of the precursor layer, it is a effective. Here, it is possible to laminate those of completely same surface area the solid electrolyte layer or as precursor layer and method which arranges surface area of the electrode layer, but after producing laminate, it is possible to cut off the periphery of laminate.

【0011】このように、面積のそろった積層体を作製した後に、固体電解質層あるいはその前駆体層の面積を広げる処理の方法としては、例えば以下に挙げた方法が考えられる。

(1) 固体電解質が電極よりも柔らかいゲル電解質の場合には、加熱下あるいは常温で積層体に圧力をかけることにより固体電解質層の一部を積層体周囲にはみ出させる方法。

(2) 固体電解質の前駆体が乾燥時に収縮した高分子多孔質シートの場合には、該シートを用いて積層体を作成した後に電解質溶液を含浸させることにより、該多孔質シートを膨張させると同時に固体電解質層を形成させる方法。

(3) 固体電解質の前駆体が電解質溶液あるいは可塑剤を含んでいないか、あるいは少量しか含んでいない状態のポリマーシートの場合には、該シートを用いて作成した積層体を、常温あるいは加熱した電解質溶液に浸漬し、該シートのポリマー相を電解質溶液で膨潤させることで体積膨張を起こさせ、同時に固体電解質層を形成させる方法。

【0012】特に(3)の方法の場合には溶解による短絡を防ぐため、ポリマーは架橋していることが好ましい。これらの方法を用いた場合に、固体電解質層の面積が広がる時には、すべての方向にほぼ均等に面積が広がるので、すべての周囲にはみ出させることができる。また温度や時間、(1)の方法の場合にはさらに圧力をコントロールすることにより、はみ出させる長さを制御することができる。

【0013】(1)の方法で用いられるゲル電解質の製造方法としては、ポリマー前駆体を電解質とともに(架橋)重合させる方法、ポリマーと電解質溶液とを揮発溶媒の存在下あるいは非存在下で加熱溶解してキャストする方法、架橋ポリマーシートを室温あるいは高温の電解質溶液中含浸、膨潤させる方法等が挙げられるが、いずれの方法も採用可能である。ここで用いられるゲル電解質は多孔質体であってもよい。

【0014】(2)の方法で用いられる高分子多孔質シートは、例えばマイクロフィルターやウルトラフィルターを製造する方法を利用することができ、例えば特開平3-215535号公報に記載の方法や特公昭61-38207号公報に記載の方法、特開昭54-16382号公報に記載の方法等を利用して製造することができる。このような製造方法で製造した多孔質シートは必ずしも乾燥させて用いられるものではないが、一般には乾燥時には収縮を伴うものである。この場合、高分子多孔質シートの空隙率は大きい方が、電解質溶液を含浸させた

[0011] This way, after producing laminate where surface area is even, you can think method which is listed below for example solid electrolyte layer or as the method of treatment which expands surface area of precursor layer.

(1) When solid electrolyte it is a soft gel electrolyte in comparison with electrode, with under or ambient temperature heating portion of solid electrolyte layer it protrudes to the laminate periphery, by applying pressure on laminate the method.

(2) When it is a polymer porous sheet which precursor of solid electrolyte contracted when drying, after drawing up laminate making use of said sheet, when the said porous sheet blistering is done by impregnating electrolyte solution, method which forms solid electrolyte layer simultaneously.

(3) It is a polymer sheet of state to which precursor of solid electrolyte does not include electrolyte solution or plasticizer, or when only trace does not include, laminate which was drawn up making use of said sheet, the ambient temperature or is soaked in electrolyte solution which is heated, polymer phase of the said sheet with electrolyte solution volume expansion is caused by fact that swelling it does, method which solid electrolyte layer is formed simultaneously.

[0012] Especially in case of method of (3) in order to prevent the shorting due to melting, polymer crosslinking having done is desirable. When these methods are used, surface area of solid electrolyte layer spreads, because almost surface area spreads to all direction equally, you see in all periphery and can come out. In addition in case of method of temperature and time and (1) the length which protrudes can be controlled furthermore by controlling the pressure.

[0013] As manufacturing method of gel electrolyte which is used with method of (1), the polymer precursor with electrolyte (crosslinking) method of polymerizing, polymer and electrolyte solution thermal decomposition doing under existing of volatilization solvent, or under absence cast method of doing, room temperature or impregnation, method etc which swelling is done can list crosslinked polymer sheet in electrolyte solution of high temperature, but also any method is the adoptable. gel electrolyte which is used here may be porous article.

[0014] Method of stating in method and Japan Examined Patent Publication Sho 61 - 38207 disclosure which as for the polymer porous sheet which is used with method of (2), it is possible, states in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 215535 disclosure to utilize method which produces for example micro filter and the Ultra Filter. It can produce making use of method etc which is stated in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 54 - 16382 disclosure. As for porous sheet which is produced with this kind of manufacturing method always drying, it is not something which

ときの膨潤率が大きいので好ましい。

【0015】(3)の方法で用いられるポリマーシートは、常温あるいは加熱した電解質溶液に膨潤し得るものであればよく、押し出し等の通常の方法で製造したものでかまわないが、成形し易くするために少量の可塑剤を含ませておいてもよい。積層体は、シート状の正極、負極および固体電解質を順次積層した正極/固体電解質/負極を単位として2層以上積層したものであってもよく、折り畳み状構造であってもよい。(2)や(3)の方法の場合はロール状とすることもできる。(1)の方法の場合でもロール状にした積層体に圧力をかけ、薄型電池に成形することもできる。2層以上積層した構造や折り畳み状構造やロール状構造を作製する場合には、固体電解質層あるいはその前駆体層の面積を広げる処理は、これらの構造を作製する前でも後でも良い。

【0016】以上示してきたように、本発明の方法を用いて製造されたシート電池は構造的に短絡しにくく、製造の効率上および安全上好ましいものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】

【実施例1】水酸化リチウム、酸化コバルトを所定量混合した後、750℃で5時間加熱して平均粒径10μmの LiCoO_2 粉末を合成した。該粉末とカーボンブラックを、ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業(株)製、KF1100)のN-メチルピロリドン溶液(5重量%)に混合分散してスラリーを作製した。尚、スラリー中の固形分重量組成は、 LiCoO_2 (85%)、カーボンブラック(8%)、ポリマー(7%)とした。このスラリーをアルミ箔上にドクターブレード法で塗布乾燥して膜厚110μmのシートを作製した。

【0019】また平均粒径10μmのニードルコークス粉末に、上記と同じポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液(5重量%)を混合してスラリーを作製した(乾燥重量混合比:ニードルコークス(92%)、

is used. Generally it is something which accompanies contraction when drying. In this case, because as for void fraction of polymer porous sheet when larger one, impregnating electrolyte solution, swelling ratio is large, it is desirable.

[0015] Being something if polymer sheet which is used with method of (3) the ambient temperature or should have been something which swelling it can do in the electrolyte solution which is heated, with extrusion or other conventional method produces, you are not concerned. To form it is possible to make plasticizer of trace include in order to make easy. laminate 2 layers or more may be something which is laminated positive electrode of the sheet, with positive electrode / solid electrolyte / negative electrode which negative electrode and solid electrolyte sequential is laminated as unit, to be folded stack structure is possible. (2) And in case of method of (3) it is possible also to make the roll. You apply pressure on laminate which even with in case of method of (1) is made roll, can also form in thin form battery. When 2 layers or more structure and folded stack structure and roll structure which are laminated are produced, solid electrolyte layer or treatment which expands the surface area of precursor layer before at and is good at after producing these structure.

[0016] As above shown, sheet battery which is produced making use of method of the this invention is difficult to do shunting in structural, with respect to efficiency of production and with respect to safety they are desirable ones.

[0017]

[Embodiment of Invention] This invention furthermore is explained in detail with below Working Example.

[0018]

[Working Example 1] Predetermined amount after mixing lithium hydroxide and cobalt oxide, 5 hours heating with the 750 °C, it synthesized LiCoO_2 powder of average particle diameter 10 μm. blending doing said powder and carbon black, in N-methyl-pyrrolidone solution (5 weight%) of polyvinylidene fluoride (Kureha Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-6883) make and KF 110 0), it produced slurry. Furthermore solid component weight composition in slurry, made LiCoO_2 (85 %), the carbon black (8 %) and polymer (7 %). On aluminum foil coating and drying doing this slurry with doctor blade method, it produced the sheet of film thickness 110 μm.

[0019] In addition mixing N-methyl-pyrrolidone solution (5 weight %) of same polyvinylidene fluoride as description above to the needle coke powder of average particle diameter 10 μm, it produced slurry (dried weight proportion: needle coke (92 %),

ポリマー (8%)。該スラリーを金属銅シートにドクターブレード法で塗布して乾燥膜厚 $120\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム (電極層) を形成した。

[0020] 次に、ポリ (ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン) 共重合体樹脂 (ヘキサフルオロプロピレン含有量 5 重量%) を加熱押し出し成形によって膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ のシートに成形し、照射量 15 Mrad で電子線照射を行った。電子線照射後のポリマーシートをリチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4) のエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / γ -ブチロラクトン (γ -BL) 混合溶媒 (EC/PC/ γ -BL = 1/1/2) 溶液 (LiBF_4 濃度 1 mol/l / リットル) に 100°C で 2 時間浸漬し、ゲル状の高分子固体電解質を作製した。含浸後膜厚は $167\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0021] LiCoO_2 電極シート、ニードルコークス電極シート、高分子固体電解質シートを $7 \times 21\text{ cm}$ の大きさに切断し、2 枚の電極シートが固体電解質シートを挟むように積層してニードルコークス (負極) / 固体電解質シート / LiCoO_2 (正極) で接合した積層体を作製した。該積層体を PET/PE フィルムに挟み、ラミネーターでラミネートしたものを、カッターで $6 \times 4\text{ cm}$ の大きさのシート 5 枚に切り分けた。それぞれをアルミ板で挟み、 10 kg の重りを載せ、30 分間保持したところ、電極の周囲に約 0.7 mm 固体電解質がはみ出した電池が得られた。PET/PE フィルムをはがし、それぞれの電池の正極、負極にステンレス端子を取り付け、改めて端子の先が外に出るように PET/Al/PE フィルムに挟み、ラミネーターでラミネートしたシート電池を作製した。

[0022] それぞれの電池について、充放電機 (北斗電工製 101SM6) を用い電流密度 3 mA/cm^2 の電流密度で充放電を行った。5 個とも充電後の電極間電位は 4.2 V (定電流後 4.2 V 定電位充電) であり充電が確認できた。また放電はカットオフ電圧 2.7 V 定電流放電で行った結果、初回充放電効率 80% 以上、2 回目以降の充放電効率は 99% 以上で繰り返し充放電が可能であり、5 個すべてが二次電池として作動することが確認できた。

[0023]

【比較例 1】実施例 1 と同様に積層体を作製し、 $6 \times 4\text{ cm}$ の大きさのシート 5 枚に切り分けた後、重りを載せて圧力をかけることなくラミネートしたシート電池を作

and polymer (8%). Applying said slurry to metallic copper sheet with doctor blade method, it formed film (electrode layer) of the dry film thickness $120\text{ }\mu\text{m}$.

[0020] Next, it formed in sheet of membrane thickness $100\text{ }\mu\text{m}$ poly (hexafluoropropylene - vinylidene fluoride) copolymer resin (hexafluoropropylene content 5 weight%) with heating and extrusion molding did electron beam illumination with irradiation dose 15 Mrad . polymer sheet after electron beam illumination in ethylene carbonate (EC) / propylene carbonate (PC) / γ -butyrolactone (γ -BL) mixed solvent (EC/PC/ γ -BL = 1/1/2) solution (LiBF_4 concentration 1 mol/liter) of lithium tetrafluoroborate (LiBF_4) 2 hours was soaked with 100°C , polymeric solid electrolyte of gel was produced. After impregnating membrane thickness was $167\text{ }\mu\text{m}$.

[0021] It cut off LiCoO_2 electrode sheet, needle coke electrode sheet and polymeric solid electrolyte sheet in size of the $7 \times 21\text{ cm}$, in order for 2 electrode sheet to put between solid electrolyte sheet, laminating it produced laminate which it connects with needle coke (negative electrode) / solid electrolyte sheet / LiCoO_2 (positive electrode). Putting between said laminate to PET/PE film, with cutter sheet 5 of the size of $6 \times 4\text{ cm}$ it carved those which it laminates with the laminator, in Putting between each one with aluminum sheet, it placed weight of the 10 kg , 30 min when you keep, approximately 0.7 mm solid electrolyte protrusion is the battery acquired in periphery of electrode. Peeling off PET/PE film, positive electrode of respective battery, installing the stainless steel terminal in negative electrode, changing and in order for tip of terminal to go outside, putting between to PET/Al/PE film, it produced sheet battery which it laminates with laminator.

[0022] Charge-discharge was done with current density of current density 3 mA/cm^2 concerning the respective battery, making use of charger-discharger (Hokuto Denko Corp. (DB 69-067-3561) make 101SM6). Also 5 as for interelectrode potential after charging was 4.2 V (4.2 V constant voltage discharge after constant current) and you could verify charge. In addition as for discharge charge-discharge efficiency after result, first time charge-discharge efficiency 80% or higher and the second which were done with cut off voltage 2.7 V constant current discharge repetitive charge-discharge was possible with the 99% or higher, 5, it could verify everything that it operates as these secondary battery.

[0023]

[Comparative Example 1] Laminate was produced in same way as Working Example 1, sheet 5 of the size of $6 \times 4\text{ cm}$ after carving in, weight was placed and the sheet battery which is

製した。実施例 1 と同様それぞれの電池の充放電を行ったが、5 個中 3 個が短絡しており、2 個しか充放電はできなかった。

[0024]

【実施例 2】実施例 1 で用いたポリ（ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン）共重合体樹脂（ヘキサフルオロプロピレン含量 5 重量%）を 22.5 重量%、平均分子量 200 のポリエチレングリコールを 10 重量%、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート（花王アトラス（株）、商品名 Tween 80）を 1 重量%の濃度で溶解したジメチルアセトアミド溶液を 60℃に加熱し、ガラス板上に 100 μm のギャップのブレードで塗布した後、70℃の水中にガラス板ごと浸漬した後、剥離して得られた膜を水、アルコールで洗浄後、乾燥して多孔膜を作製した。この膜厚は 45 μm であり、空隙率は 76% であった。

【0025】該多孔膜を実施例 1 で作製した LiCoO₂ 電極シートとニードルコークス電極シートの間に挟み、積層体を作製した。該積層体を 4 × 4 cm の大きさに切断し、さらに 2 枚のガラス板に挟んでクリップで止め、リチウムテトラフルオロボレート（LiBF₄）のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／γ-ブチロラクトン（γ-BL）混合溶媒（EC/PC/γ-BL = 1/1/2）溶液（LiBF₄ 濃度 1 mol/l リットル）に室温で 30 分間浸漬して電解質溶液を含浸させた。該積層体の周囲からは電解質層が約 0.5 mm はみ出しているのが確認された。100℃のオーブンで 1 時間加熱した後、ガラス板からはずし、正極、負極にステンレス端子を取り付け、端子の先が外に出るように PET/Al/PE フィルムに挟み、ラミネーターでラミネートしたシート電池を作製した。同じ方法で 5 個作製したそれぞれの電池について実施例 1 と同様に充放電を行い、いずれも二次電池として作動することが確認できた。

[0026]

【実施例 3】実施例 1 で作製した架橋ポリマーシートを、やはり実施例 1 で作製した LiCoO₂ 電極シートとニードルコークス電極シートの間に挟み、積層体を作製した。該積層体を 4 × 4 cm の大きさに切断し、さらに 2 枚のガラス板に挟んでクリップで止め、リチウムテトラフルオロボレート（LiBF₄）のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／γ-ブチロラクトン（γ-BL）混合溶媒（EC/PC/γ-BL = 1/1/2）溶液（LiBF₄ 濃度 1 mol/l

laminated without applying pressure was produced. charge-discharge of respective battery was done in same way as the Working Example 1, but 5 medium 3 had done shunting, only the 2 charge-discharge was possible.

[0024]

[Working Example 2] Poly (hexafluoropropylene - vinylidene fluoride) copolymer resin (hexafluoropropylene content 5 weight %) which is used with Working Example 1 polyethylene glycol of 22.5 weight % and the average molecular weight 200 it heated dimethylacetamide solution which melts 10 weight % and polyoxyethylene sorbitan mono oleate (Kao Atlas KK and tradename Tween80) with the concentration of 1 wt% to 60℃, after on glass sheet applying with the blade of gap of 100 μm, every glass sheet after soaking, the peeling off in underwater of 70℃, after washing, drying the film which it acquires with water, alcohol, it produced the porous membrane. This membrane thickness was 45 μm, void fraction was 76 %.

[0025] Putting between between LiCoO₂ electrode sheet and needle coke electrode sheet which produce the said porous film with Working Example 1, it produced laminate. It cut off said laminate in size of 4 X 4 cm, furthermore put between to 2 glass sheet and stopped with clip, in ethylene carbonate (EC)/ propylene carbonate (PC)/ - butyrolactone (- BL) mixed solvent (EC/ PC/ - BL = 1/1/2) solution (LiBF₄ concentration 1 mol/liter) of the lithium tetrafluoroborate (LiBF₄) 30 min soaked with room temperature and impregnated electrolyte solution. electrolyte layer approximately 0.5 mm having protruded was verified from the periphery of said laminate. 1 hour after heating with oven of 100℃, you removed from the glass sheet installed stainless steel terminal in positive electrode, and negative electrode in order for the tip of terminal to go outside, putting between to PET / Al / PE film, you produced sheet battery which it laminates with laminator. It did charge-discharge in same way as Working Example 1 5 concerning the respective battery which is produced with same method, in each case it could verify that it operates as secondary battery.

[0026]

[Working Example 3] Putting between crosslinked polymer sheet which is produced with Working Example 1, between the LiCoO₂ electrode sheet and needle coke electrode sheet which after all are produced with the Working Example 1, it produced laminate. It cut off said laminate in size of 4 X 4 cm, furthermore put between to 2 glass sheet and stopped with clip, in ethylene carbonate (EC)/ propylene carbonate (PC)/ - butyrolactone (- BL) mixed solvent (EC/ PC/ - BL = 1/1/2) solution (LiBF₄ concentration 1 mol/liter) of the lithium

リットル)に100℃で2時間浸漬して電解質溶液を含浸させた。含浸後の該積層体の周囲からは電解質層が約0.8mmはみ出しているのが確認された。ガラス板からはずした後、正極、負極にステンレス端子を取り付け、端子の先が外に出るようにPET/Al/PEフィルムに挟み、ラミネーターでラミネートしたシート電池を作製した。該電池を5個作製し、それぞれの電池について実施例1と同様に充放電を行ったところ、いずれも二次電池として作動することが確認できた。

【0027】

【発明の効果】本発明のシート電池は構造的に短絡しにくく、安全性が高い。また、本発明のシート電池の製造方法は両電極の面合わせが容易であるばかりでなく、製造中の短絡が少ないことから製造効率が優れ、産業上大いに有用である。

tetrafluoroborate (LiBF₄) 2 hours soaked with 100 °C and impregnated electrolyte solution. electrolyte layer approximately 0.8 mm having protruded was verified from the periphery of said laminate after impregnating. After removing from glass sheet, you installed stainless steel terminal in positive electrode and negative electrode in order for tip of terminal to go outside, putting between to PET / Al / PE film, you produced sheet battery which it laminates with the laminator. 5 it could produce said battery, when charge-discharge was done in the same way as Working Example 1 concerning respective battery, in each case it could verify that it operates as secondary battery.

[0027]

[Effects of the Invention] Sheet battery of this invention is difficult to do shunting in structural, the safety is high. In addition, as for manufacturing method of sheet battery of this invention surface adjusting of both electrodes not only it is easy, production efficiency is superior from the fact that shunting which is in midst of producing is little, on industry it is useful greatly.